

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Tsuyoshi SASAKI, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: SECONDARY CELL

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. _____ Date Filed _____

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY
Japan

APPLICATION NUMBER
2002-289128

MONTH/DAY/YEAR
October 1, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

☒ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____

☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____

Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. _____ filed _____; and

☐ (B) Application Serial No.(s) _____

☐ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年10月 1日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-289128

[ST.10/C]:

[JP 2002-289128]

出 願 人

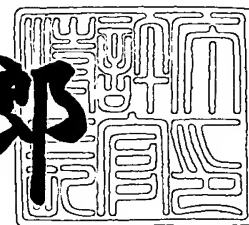
Applicant(s):

株式会社豊田中央研究所

2003年 6月30日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3051677

【書類名】 特許願

【整理番号】 C-79070

【提出日】 平成14年10月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/00

【発明の名称】 二次電池

【請求項の数】 9

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株
 式会社豊田中央研究所内

 【氏名】 佐々木 徹

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株
 式会社豊田中央研究所内

 【氏名】 竹内 要二

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株
 式会社豊田中央研究所内

 【氏名】 中野 秀之

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株
 式会社豊田中央研究所内

 【氏名】 小林 哲郎

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株
 式会社豊田中央研究所内

 【氏名】 右京 良雄

【特許出願人】

 【識別番号】 000003609

【氏名又は名称】 株式会社豊田中央研究所

【代理人】

【識別番号】 100079142

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 祥泰

【選任した代理人】

【識別番号】 100110700

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩倉 民芳

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009276

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0008748

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体活物質よりなる正極及び負極と、上記正極と上記負極との間に介在させた電解質層とを有し、

上記正極及び上記負極を構成する上記固体活物質の少なくとも一方は、酸素イオン又は酸素の吸蔵及び脱離が可能な電子-酸素イオン混合伝導体よりなることを特徴とする二次電池。

【請求項 2】 請求項 1 において、上記正極及び上記負極を構成する上記固体活物質の双方が上記電子-酸素イオン混合伝導体よりなることを特徴とする二次電池。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 において、上記電子-酸素イオン混合伝導体はセリア-ジルコニア複合酸化物よりなることを特徴とする二次電池。

【請求項 4】 請求項 3 において、上記セリア-ジルコニア複合酸化物は、 $\text{Ce}_{4-x}\text{Zr}_x\text{O}_{8-y}$ （但し、 $1.6 \leq x \leq 2.4$ ， $0 \leq y \leq 1.2$ ）で表される組成よりなることを特徴とする二次電池。

【請求項 5】 請求項 3 又は 4 において、上記セリア-ジルコニア複合酸化物は、Cu を管球とする粉末 XRD 測定において、 $2\theta = 13.8^\circ \sim 14.6^\circ$ ， $36.0^\circ \sim 37.4^\circ$ ， $43.2^\circ \sim 44.9^\circ$ にそれぞれ 1 本ずつの計 3 本のピークを示すことを特徴とする二次電池。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれか 1 項において、上記電解質層は、固体の酸素イオン伝導体よりなることを特徴とする二次電池。

【請求項 7】 請求項 6 において、上記正極を構成する上記固体活物質、上記負極を構成する上記固体活物質、及び上記電解質層のすべてが酸化物よりなり、上記正極と上記電解質層との界面及び上記負極と上記電解質層との間の界面は、一方の組成から他方の組成に徐々に変化する傾斜組成によって構成されていることを特徴とする二次電池。

【請求項 8】 請求項 6 又は 7 において、上記正極及び上記負極を構成する上記固体活物質として上記セリア-ジルコニア複合酸化物を、上記電解質層とし

ては 2 価又は 3 価の金属イオンとなりうる金属元素を置換固溶させたジルコニア固溶体を用いることを特徴とする二次電池。

【請求項 9】 請求項 6～8 のいずれか 1 項において、上記正極を構成する上記固体活物質、上記負極を構成する上記固体活物質及び上記電解質層は、いずれも同一のブラベー格子に属する結晶構造を有していることを特徴とする二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【技術分野】

本発明は、酸素又は酸素イオンの吸蔵及び脱離反応を利用して充放電を行う二次電池に関する。

【0 0 0 2】

【従来技術】

近年におけるパソコン、ビデオカメラ及び携帯電話等の情報関連機器や通信機器等の急速な普及に伴い、その電源として優れた二次電池の開発が重要視されている。また、上記情報関連機器や通信関連機器以外の分野としては、例えば自動車産業界においても、低公害車としての電気自動車やハイブリッド自動車用の高出力かつ高容量の二次電池の開発が進められている。さらに、電力負荷の低い夜間における発電及びその電力貯蔵による電力負荷の平準化、並びに太陽電池及び風力発電等の気候や気象状況により変動する自然エネルギー由来の電力貯蔵のためにも二次電池の利用が検討されており、大型二次電池の開発が課題となっている。

【0 0 0 3】

このような背景の中、近年の二次電池には、高性能化、高寿命化、及び低コスト化等が望まれている。そして、このような要望を満たす二次電池としては、現在、正極及び負極におけるリチウムイオンの吸蔵及び脱離を充放電に利用したりリチウムイオン二次電池が最も有望視されている。

【0 0 0 4】

また、上記リチウムイオン二次電池には、電解質としてイオン伝導性固体を用

いることにより、全固体型二次電池とすることができるという特徴がある（特許文献1～5及び非特許文献1参照）。

このようにリチウムイオン二次電池を全固体型二次電池とすることにより、液洩れ等がなくなり安全性が向上する。また、単純な反応のみで電池の充放電が起こり、副反応が起こらないため、電池の高寿命化が期待できる。

【0005】

ところで、リチウムイオン以外の物質の吸蔵及び脱離を電池の充放電に利用する二次電池も検討されている。このような二次電池としては、例えばフッ化物イオンの吸蔵及び脱離を利用する二次電池がある（特許文献6及び非特許文献2参照）。また、マグネシウムイオンの吸蔵及び脱離を利用する電池系が提案されている（特許文献7及び非特許文献3参照）。また、現在市販されているニッケル水素電池も H^+ の吸蔵及び脱離を利用した電池とみなすことができる。

このように、これまでに二次電池としては、 Li^+ 、 F^- 、 Mg^{2+} 、及び H^+ の吸蔵及び脱離を充放電に利用するものが実用化もしくは検討されている。

【0006】

【特許文献1】

特開平4-269461号公報

【特許文献2】

特開平5-36441号公報

【特許文献3】

特開平10-144351号公報

【特許文献4】

特開2000-138073号公報

【特許文献5】

特開2001-6674号公報

【特許文献6】

特開平4-238815号公報

【特許文献7】

特開平2002-25555号公報

【非特許文献1】

S. Hatake et al., "Journal of Power Sources", (米国), Elsevier Science, 1997年, 68巻, p. 416-420

【非特許文献2】

第27回固体イオニクス討論会講演予稿集, 固体イオニクス, 2001年, p. 34-35

【非特許文献3】

第41回電池討論会予稿集, 電気化学会 電池技術委員会, 2000年, p. 634-635

【0007】

【解決しようとする課題】

しかしながら, 上記 Li^+ , F^- , Mg^{2+} , 及び H^+ の吸蔵及び脱離を利用する二次電池には, いくつかの問題点が指摘されている。

まず, F^- 及び Mg^{2+} の吸蔵及び脱離を利用した二次電池は, 現在のところ未だ適当な電極材料もしくは電解質材料が見つかっていない。そのため, これらは二次電池として実用化できる段階に至っていない。

【0008】

次に, Li^+ の吸蔵及び脱離を利用した二次電池は, 例えばこれを急速に充電しようとするとき, 吸蔵しきれなかった Li がデンドライト状に析出するおそれがある。そして, このデンドライトは活性が非常に高く, 大気に暴露した際に大気中の酸素と反応して, 安定に特性を発揮しないおそれがある。

さらに, H^+ の吸蔵及び脱離を利用した二次電池においても, 水素を完全に吸蔵した水素吸蔵合金が大気へ放出されると, 水素を発生し大気中の酸素と反応して, 安定に特性を発揮しないおそれがある。

【0009】

また, 上記全固体型二次電池としては, 現在その動作が確実に確認されているのは, リチウムを可動イオンとするものだけである。しかし, このリチウムを可動イオンとした全固体型二次電池においては, その内部で Li が高速で動くこと

ができる固体電解質が見つかっていない等の問題がある。さらに、特に深刻な問題としては、電極と電解質との界面の問題がある。即ち、リチウムイオンを可動イオンとする全固体型二次電池においては、電極と電解質との界面をLiイオンが円滑に通過することが必要である。しかし、実際にはこの界面において、充放電反応時にLiイオンを透過しない別の化合物を形成し、充放電反応を阻害するという問題が起こる。例えば、電極にLiと元素Aとの複合酸化物を、また電解質にLiと元素Bとの複合酸化物を用いた場合には、電極と電解質との界面に、元素Aと元素Bとの複合酸化物が生成し、Liの透過を阻害する。

【0010】

このように上記従来の二次電池には、種々の問題点がある。そこで、 Li^+ 、 F^- 、 Mg^{2+} 、及び H^+ 以外の物質を可動イオンとする二次電池が検討され始めている。しかし、安定して実用に耐えうるものは未だ見出されていない。

【0011】

本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、酸素又は酸素イオンの吸蔵及び脱離を利用して充放電を行うことができると共に、安定して特性を発揮することができる二次電池を提供しようとするものである。

【0012】

【課題の解決手段】

第1の発明は、固体活物質よりなる正極及び負極と、上記正極と上記負極との間に介在させた電解質層とを有し、

上記正極及び上記負極を構成する上記固体活物質の少なくとも一方は、酸素イオン又は酸素の吸蔵及び脱離が可能な電子-酸素イオン混合伝導体よりなることを特徴とする二次電池にある（請求項1）。

【0013】

本発明においては、上記正極及び上記負極を構成する上記固体活物質の少なくとも一方に、酸素イオンもしくは酸素の吸蔵及び脱離が可能な電子-酸素イオン混合伝導体を含有している。

そのため、上記二次電池は、電池系内の酸素又は酸素イオンを吸蔵及び脱離することにより、電池の充放電を行うことができる。即ち、本発明においては、電

池の充放電時に、その電気化学的な酸化還元反応に伴って、上記電子-酸素イオン混合伝導体よりなる正極又は／及び負極の表面において、電子及び酸素イオン又は酸素が吸蔵或いは脱離される。そして、吸蔵或いは脱離された電子及び酸素イオン又は酸素は、上記正極、負極、或いは電解質層内に拡散し、蓄電或いは放電が行われる。

【 0 0 1 4 】

一般に、固体物質中の酸素イオン伝導は、高温でなくては起こらないと考えられている。実際、例えば固体酸化物燃料電池（S O F C）や酸素分離膜等のように、酸素の移動を必要とする酸素イオン伝導膜は、温度 6 0 0 ℃以上の高温で使用されている。この酸素イオン伝導膜において、酸素の吸放出挙動時に律速となっているのは、材料内部の酸素イオンの拡散ではなく、酸素分子の吸着・乖離と酸素イオンへのイオン化、及びその逆反応である酸素イオンの放電と分子の生成・脱着過程である考えられる。

【 0 0 1 5 】

本発明においては、反応速度が遅い酸素ガスを活物質として用いるのではなく、例えば酸化物等の本来固体活物質中に存在する酸素イオンを可動イオンとして用いることができる。そのため、高温でなくとも上記正極又は負極内で酸素又は酸素イオンが移動し電池の充放電が可能となっている。

【 0 0 1 6 】

このように、本発明においては、酸素イオン又は酸素の吸蔵及び脱離を、電池の充放電反応に利用している。このような二次電池は、L i イオンや水素イオンを可動イオンとして利用する従来の二次電池とは本質的に異なるものである。

また、本発明においては、上記のように、充放電反応時に電池系内の酸素又は酸素イオンを利用することにより、従来の二次電池に比べて安定してその特性を発揮することができるものとなる。即ち、大気中の酸素と反応することなく、電池反応のみを効率よく持続することが可能となる。

【 0 0 1 7 】

このように本発明によれば、酸素又は酸素イオンの吸蔵及び脱離を利用して充放電を行うことができると共に、安定して特性を発揮することができる二次電池

を提供することができる。

【 0 0 1 8 】

【発明の実施の形態】

上記第 1 の発明（請求項 1）においては、上記正極及び負極を構成する固体活物質の少なくとも一方は、酸素イオンもしくは酸素の吸蔵及び脱離が可能な電子－酸素イオン混合伝導体よりなる。上記正極又は負極の内、片方のみに上記電子－酸素イオン混合伝導体を用いる場合には、もう一方は、例えばリチウムイオンや水素イオン等を吸蔵及び脱離することができる活物質からなる電極を用いることができる。

【 0 0 1 9 】

上記電子－酸素イオン混合伝導体は、電子及び酸素又は酸素イオンを吸蔵及び脱離することができる、例えば酸化物等よりなっている。このような電子－酸素イオン混合伝導体としては、例えばセリア－ジルコニア複合酸化物、セリア－イットリア複合酸化物、 $(La, Sr)CoO_{3-\delta}$ 、 $(La, Sr)FeO_{3-\delta}$ 、 Bi_2O_3 、 $CaTi_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 、 $SrFeCo_{0.5}O_{4-\delta}$ 等がある。

【 0 0 2 0 】

なお、上記化学式の中で、 δ は、 $\delta > 0$ の微小の数値である。化合物 $(La, Sr)CoO_{3-\delta}$ 、 $(La, Sr)FeO_{3-\delta}$ 、 Bi_2O_3 、及び $CaTi_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 、 $SrFeCo_{0.5}O_{4-\delta}$ においては、酸素原子が微量 δ だけ欠如することによって、伝導性を担うことができるようになる。 δ の上限については、各化合物によって異なる上限値をとると考えられるが、 δ は、例えば $0 < \delta \leq 0.5$ の範囲の値をとることができる。 δ の値が 0.5 を超える場合には、そもそもこのような組成の化合物を形成させることが非常に困難になる。0 未満の場合には、上記のように、上記化合物が伝導性を有することができなくなる。

【 0 0 2 1 】

また、上記電解質層としては、液体のもの又は固体のものを用いることができる。また、上記電解質層中を移動する酸素イオンとしては、例えば O^{2-} 、 OH

ー、 CO_3^{2-} 等の酸素原子を含むイオンであればよい。

【0022】

次に、上記正極及び上記負極を構成する上記固体活物質の双方が上記電子ー酸素イオン混合伝導体よりなることが好ましい（請求項2）。

この場合には、酸素イオン又は酸素の吸蔵及び脱離を正極及び負極にて行うことができる。そのため、酸素又は酸素イオンを可動イオンとするロッキングチェア型の充放電を行う二次電池とすることができる。また、電池の密閉化が可能となり、副反応のない単純な吸蔵及び脱離反応のみで充放電が可能となる。そのため、高寿命な電池系が期待できる。

【0023】

次に、上記電子ー酸素イオン混合伝導体はセリアージルコニア複合酸化物よりなることが好ましい（請求項3）。

この場合には、酸素イオンの伝導速度が速いというセリアージルコニア複合酸化物の特性を生かして、円滑な充放電が可能な二次電池とすることができる。

【0024】

次に、上記セリアージルコニア複合酸化物は、 $\text{Ce}_{4-x}\text{Zr}_x\text{O}_{8-y}$ （但し、 $1.6 \leq x \leq 2.4$ 、 $0 \leq y \leq 1.2$ ）で表される組成よりなることが好ましい（請求項4）。

この場合には、上記組成で表されるセリアージルコニア複合酸化物をさらに高温で還元させることにより、上記セリアージルコニア複合酸化物中のCeとZrを規則的に配列させることができる。このように、CeとZrとの規則配列を有するセリアージルコニア複合酸化物を用いることにより、上記二次電池の特性を向上させることができる。

【0025】

上記 $\text{Ce}_{4-x}\text{Zr}_x\text{O}_{8-y}$ （但し、 $1.6 \leq x \leq 2.4$ 、 $0 \leq y \leq 1.2$ ）で表される組成のセリアージルコニア複合酸化物において、xの範囲が1.6未満又は2.4を超える場合には、上記のCeとZrとの規則配列が形成されず、二次電池としての特性が向上しないおそれがある。

また、上記yの範囲が1.2を超える場合には、上記セリアージルコニア複合

酸化物の結晶構造が安定な立方晶を保つことができないおそれがある。

【0026】

次に、上記セリアジルコニア複合酸化物は、Cuを管球とする粉末XRD測定において、 $2\theta = 13.8^\circ \sim 14.6^\circ$ 、 $36.0^\circ \sim 37.4^\circ$ 、 $43.2^\circ \sim 44.9^\circ$ にそれぞれ1本ずつの計3本のピークを示すことが好ましい（請求項5）。

この場合には、上記セリアージルコニア複合酸化物の酸素イオンの吸蔵及び脱離を容易にし、かつその量を増加させることができる。そのため、電池特性をさらに向上させることができる。

【0027】

次に、上記電解質層は、固体の酸素イオン伝導体よりなることが好ましい（請求項6）。

この場合には、上記二次電池は、酸素イオン又は酸素が上記正極、負極及び電解質層の固体中を移動して充放電を行う全固体型二次電池となり、液体成分を必要としない。そのため、液洩れ等の危険性がない。また、この場合には、上記正極、負極及び電解質層をすべて酸化物で構成することが可能となるため、焼結による二次電池の作製が可能となる。そのため、強固で耐環境性に優れた二次電池を簡単なプロセスにて作製することができる。

【0028】

また、上記酸素イオン伝導体としては、例えばジルコニア－イットリア固溶体、 ZrO_2-CaO 固溶体、 $Bi_2O_3-Nb_2O_5$ 固溶体、 $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ 等がある。

【0029】

なお、上記化学式 $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ の中で、 δ は、 $\delta > 0$ の微小の数値である。化合物 $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ においては、酸素原子が微量 δ だけ欠如することによって、伝導性を担うことができるようになる。ここで、 δ は、例えば $0 < \delta \leq 0.5$ の範囲の値をとることができる。 δ の値が0.5を超える場合には、そもそもこのような組成の化合物を形成させることが非常に困難になる。0未満の場合には、

上記のように、上記化合物が伝導性を有することができなくなる。

【 0 0 3 0 】

次に、上記正極を構成する上記固体活物質、上記負極を構成する上記固体活物質、及び上記電解質層のすべてが酸化物よりなり、上記正極と上記電解質層との界面及び上記負極と上記電解質層との間の界面は、一方の組成から他方の組成に徐々に変化する傾斜組成によって構成されていることが好ましい（請求項 7）。

この場合には、酸素イオンの吸蔵及び脱離の際に障壁となる上記界面を実質的になくすることができる。そのため、上記二次電池の特性を一層向上させることができる。

上記界面を上記傾斜組成によって構成させる方法としては、例えば正極、電解質層及び負極の積層体を 1 0 0 0℃以上の高温にて加熱する方法等がある。

【 0 0 3 1 】

次に、上記正極及び上記負極を構成する上記固体活物質として上記セリارجルコニア複合酸化物を、上記電解質層としては 2 価又は 3 価の金属イオンとなりうる金属元素を置換固溶させたジルコニア固溶体を用いることが好ましい（請求項 8）。

この場合には、上記界面を上記傾斜組成とすることが一層容易になる。上記セリارجルコニア複合酸化物と上記ジルコニア固溶体は、その骨格の結晶構造が共に CaF_2 構造で同一であるからである。

【 0 0 3 2 】

上記の 2 価又は 3 価の金属イオンとなりうる金属元素としては、例えばイットリウム (Y)、カルシウム (Ca)、マグネシウム (Mg)、Yb (イットルビウム)、ガドリニウム (Gd)、スカンジウム (Sc)、サマリウム (Sm) 等がある。

【 0 0 3 3 】

次に、上記正極を構成する上記固体活物質、上記負極を構成する上記固体活物質及び上記電解質層は、いずれも同一のブラベー格子に属する結晶構造を有していることが好ましい（請求項 9）。

この場合には、上記界面を上記傾斜組成とすることが一層容易になる。

なお、上記ブラベー格子に属する結晶構造には、単純立方格子、体心立方格子、面心立方格子、単純正方格子、体心正方格子、単純斜方格子、体心斜方格子、底心斜方格子、面心斜方格子、単純三方格子、単純六方格子、単純単斜格子、体心単斜格子、単純三斜格子の 1 4 種類がある。

【 0 0 3 4 】

【実施例】

(実施例 1)

次に、本発明の実施例につき図 1 ～図 4 を用いて説明する。

本例の二次電池は、図 1 に示すごとく、固体活物質である正極 1 3 及び負極 1 7 と、上記正極 1 3 と負極 1 7 との間に介在させた電解質層 1 5 とを有する。そして、上記正極 1 3 及び負極 1 7 を構成する固体活物質の双方は、酸素イオン又は酸素の吸蔵及び脱離が可能な電子－酸素イオン混合伝導体よりなる。

【 0 0 3 5 】

本例の二次電池 1 は、図 1 に示すごとく、正極 1 3、負極 1 7、及び電解質層 1 5 がそれぞれ固体の酸化物よりなる全固体型二次電池である。また、二次電池 1 は、正極 1 3、負極 1 7、及び電解質層 1 5 がそれぞれ円盤状に成形され積層されてなり、三層の積層構造を有している。

また、正極 1 3 と電解質層 1 5 との界面 1 9 1、及び負極 1 7 と電解質層 1 5 との界面 1 9 2 は、一方の組成から他方の組成に徐々に変化する傾斜組成によって構成されている。

【 0 0 3 6 】

本例において、上記正極 1 3 及び負極 1 7 は、酸素イオンもしくは酸素の吸蔵及び脱離が可能な電子－酸素イオン混合伝導体からなる。

そのため、上記二次電池 1 は、電池系内の酸素又は酸素イオンを吸蔵及び脱離することにより、電池の充放電を行うことができる。即ち、電池の充放電時に、その電気化学的な酸化還元反応に伴って、上記電子－酸素イオン混合伝導体よりなる正極 1 3 及び負極 1 7 の表面において、電子及び酸素イオン又は酸素が吸蔵或いは脱離される。そして、吸蔵或いは脱離された電子及び酸素イオンは又酸素は、上記正極 1 3、負極 1 7、或いは電解質層 1 5 内に拡散する。

このように、本例の二次電池 1 においては、酸素イオン又は酸素の吸蔵及び脱離が、電池の充放電反応に利用されている。

【 0 0 3 7 】

次に、本例の二次電池の製造方法について説明する。

本例においては、以下のようにして、まず上記正極及び負極に用いる正負極材料を作製した。

まず、硝酸セリウム (III) と硝酸ジルコニウムとをモル比で $Ce/Zr = 5/5$ となるように混合し、混合水溶液を調整した。この混合水溶液に、攪拌下にてアンモニア水を滴下し、混合水溶液を中和して沈殿を生成させる。

【 0 0 3 8 】

続いて、中和後の混合水溶液中に含まれるセリウムイオンのモル数の半分量の過酸化水素を含む過酸化水素水を添加し、攪拌してスラリーを得る。得られたスラリーを入りガス温度 $400^{\circ}C$ 、出ガス温度 $250^{\circ}C$ の雰囲気の設定した反応管中に噴霧し、スプレードライ法による乾燥を行うと共に、スラリー中に共存する硝酸アンモニウムを蒸発・分解し、セリアージルコニア複合酸化物の粉末を調整した (噴霧熱分解)。

さらに、このセリアージルコニア複合酸化物の粉末と白金黒とを重量比 3 : 1 になるように乳鉢でよく混合し、これを正負極材料とした。

【 0 0 3 9 】

次に、以下のようにして電解質材料を調整した。

まず、硝酸ジルコニウムと硝酸イットリウムとをモル比で 9 2 : 8 となるように混合した混合水溶液を調整した。この混合水溶液を上記正負極材料と同様の方法で、中和沈殿させ、さらに噴霧熱分解を行い、電解質材料としてのジルコニア-イットリア複合酸化物の粉末を得た。

【 0 0 4 0 】

次に、上記正負極材料、及び電解質材料を用いて、全固体型二次電池を作製した。

まず、上記電解質材料であるジルコニア-イットリア複合酸化物の粉末 0. 0 3 g を、 $\phi 15\text{ mm}$ の金型を用いて圧力 2 t o n 下で薄板状にプレスした。続い

て、この薄板状にプレスしたジルコニア-イットリア複合酸化物の片側の面に、上記正負極材料 0.2 g を塗布し、上記と同じ金型を用いて圧力 5 t o n 下でプレスした。さらに、反対側の面にも同様に正負極材料を塗布し、プレスして円盤状三層構造の積層体を作製した。

【 0 0 4 1 】

この積層体を黒鉛炉内に入れ、静止 A r ガス中で温度 1 4 0 0 °C にて加熱した。この加熱処理により、上記積層体のセリア-ジルコニア複合酸化物は強く還元され、パイロクロア型の $Ce_2Zr_2O_7$ 組成になる。また、この 1 4 0 0 °C の加熱処理により酸化物は焼結し、電極及び電解質間の界面が一方の組成から他の組成に徐々に変化する傾斜組成が形成される。

なお、 $Ce_2Zr_2O_7$ 組成のセリア-ジルコニア複合酸化物の X 線回折 (XRD) パターンを図 2 に示す。

【 0 0 4 2 】

続いて、上記積層体をさらに温度 2 0 0 °C にて酸素雰囲気中で加熱し、本例の二次電池 (試料 E) とした。

なお、この 2 0 0 °C の加熱により、上記セリア-ジルコニア複合酸化物は、 $Ce_2Zr_2O_{7.5}$ 組成となる。この $Ce_2Zr_2O_{7.5}$ 組成のセリア-ジルコニア複合酸化物の XRD パターンを図 3 に示す。

【 0 0 4 3 】

本例においては、上記のように積層体を加熱することによって、セリア-ジルコニア複合酸化物の組成を変化させている。

はじめに 1 0 0 0 °C 以上の高温で加熱することによって、セリア-ジルコニア複合酸化物を還元し、パイロクロア型 ($Ce_2Zr_2O_7$) のセリア-ジルコニア複合酸化物としている。その後、さらに 2 0 0 °C にて酸素雰囲気中で加熱することにより、 $Ce_2Zr_2O_{7.5}$ 組成のセリア-ジルコニア複合酸化物としている。また、本例では行っていないが、1 0 0 0 °C 以上の高温加熱後のセリア-ジルコニア複合酸化物を酸素雰囲気中で 8 0 0 °C にて加熱すると $Ce_2Zr_2O_8$ 組成のセリア-ジルコニア複合酸化物が得られる。この $Ce_2Zr_2O_8$ の XRD パターンを図 4 に示す。

【 0 0 4 4 】

このようなセリアージルコニア複合酸化物は、化学式 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7+x}$ において、 $0 \leq x \leq 1$ の範囲で酸素イオン又は酸素を吸収又は放出することができる。特に、本例においては、上記セリアージルコニア複合酸化物は最終的に $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7.5}$ という組成となっている。この $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7.5}$ は、正極としても負極としても用いることができる。

【 0 0 4 5 】

また、図 2 ～ 図 4 より知られるごとく、 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7.5}$ 、 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ で表されるセリアージルコニア複合酸化物は、図中矢印で示す共通のピークを有している。このように XRD パターンにおける特徴的なピークを有するセリアージルコニア複合酸化物を正極又は負極として用いることにより、二次電池の特性を向上させることができる。

なお、上記 XRD パターンの測定は、X 線回折装置（理学電気株式会社製、RINT2200）を用いて行った。

【 0 0 4 6 】

（比較例）

次に、本例の二次電池（試料 E）の優れた点を明らかにするため、リチウムイオンを可動イオンとする全固溶型の二次電池（試料 C）を作製した。

まず、炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）、電解二酸化マンガン（ MnO_2 ）を $\text{K}i$: $\text{M}n$ のモル比で 1 : ; 2 になるようにボールミルを用い 4 時間混合した。得られる混合物を酸素雰囲気下にて $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で 930°C まで昇温し、この温度で 12 時間保持した。その後、 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で室温まで除冷し、 LiMn_2O_4 を作製した。この LiMn_2O_4 は Li 組成が 0 ～ 2 まで変化でき、正極としても負極としても用いることができる。

【 0 0 4 7 】

次に、以下のようにして電解質材料を作製した。

まず、 Li_4SiO_4 、 Li_2S 、 SiS_2 をモル比 5 : 57 : 38 にて混合した。次に、この混合物にメカノミリング処理を 10 時間行うことによって、 $0.05\text{Li}_4\text{SiO}_4 - 0.57\text{Li}_2\text{S} - 0.38\text{SiS}_2$ で表される非晶質リチウム

イオン固体電解質（電解質材料）を合成した。

【0048】

次に、上記の LiMn_2O_4 と、電解質材料としての $0.05\text{Li}_4\text{SiO}_4-0.57\text{Li}_2\text{S}-0.38\text{SiS}_2$ と、導電材としてのカーボンとを50:45:5の割合で混合し、正負極材料とした。この正負極材料及び上記電解質材料を用いて、上記試料Eと同様にして、円盤状三層構造の積層体を作製した。さらに、この積層体を試料Eと同様に、 1400°C にて加熱し、その後 200°C にて加熱して比較用の二次電池（試料C）を作製した。

【0049】

（実験例）

次に、上記試料E及び試料Cの電池特性を以下のようにして比較した。

まず、上記試料E及び試料Cの両極をSUS電極にてはさみ、電圧を印加し掃引する。このときの電流及び電圧の変化を2極式のサイクリックボルタメトリーにて測定した。測定は、 40°C の恒温層中で、掃引速度 $2\text{mV}/\text{sec}$ 、電圧 $-10\sim10\text{V}$ の範囲で3サイクル行った。

その結果を図5（試料E）及び図6（試料C）にサイクリックボルタモグラムとして示す。なお、図中横軸は電圧（V）を示し、縦軸は電流（ μV ）を示す。また、図5においては、1サイクル目の結果を実線X、2サイクル目を点線Y、3サイクル目を点線Zにて示す。

【0050】

図5より知られるごとく、試料Eにおいては可逆反応が観測され、二次電池としての特性を有していた。また、試料Eは比較的高い容量を有していた。

一方、図6より知られるごとく、試料Cにおいては、ほとんど充放電を行うことができなかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1にかかる、二次電池の斜視説明図。

【図2】

実施例1にかかる、セリアージルコニア複合酸化物 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ のXRDパ

ターンを示す説明図。

【図 3】

実施例 1 にかかる、セリアージルコニア複合酸化物 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7.5}$ の XRD パターンを示す説明図。

【図 4】

実施例 1 にかかる、セリアージルコニア複合酸化物 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ の XRD パターンを示す説明図。

【図 5】

実験例にかかる、二次電池（試料 E）のサイクリックボルタメトリーの測定結果を示す説明図。

【図 6】

実験例にかかる、二次電池（試料 C）のサイクリックボルタメトリーの測定結果を示す説明図。

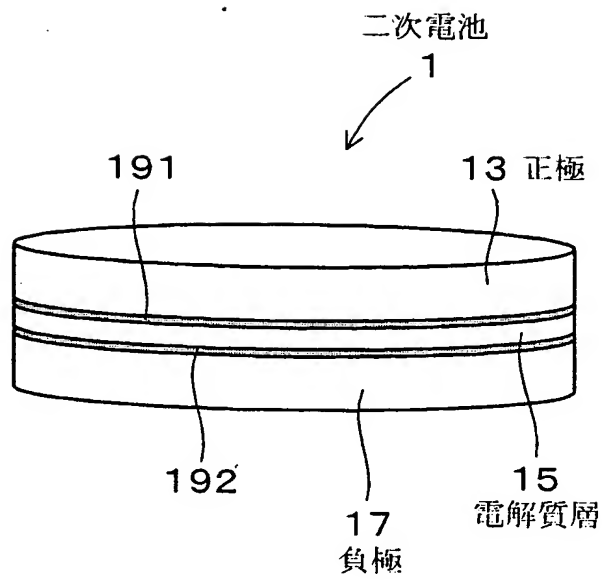
【符号の説明】

- 1 . . . 二次電池,
- 1 3 . . . 正極,
- 1 5 . . . 電解質層,
- 1 7 . . . 負極,

【書類名】 図面

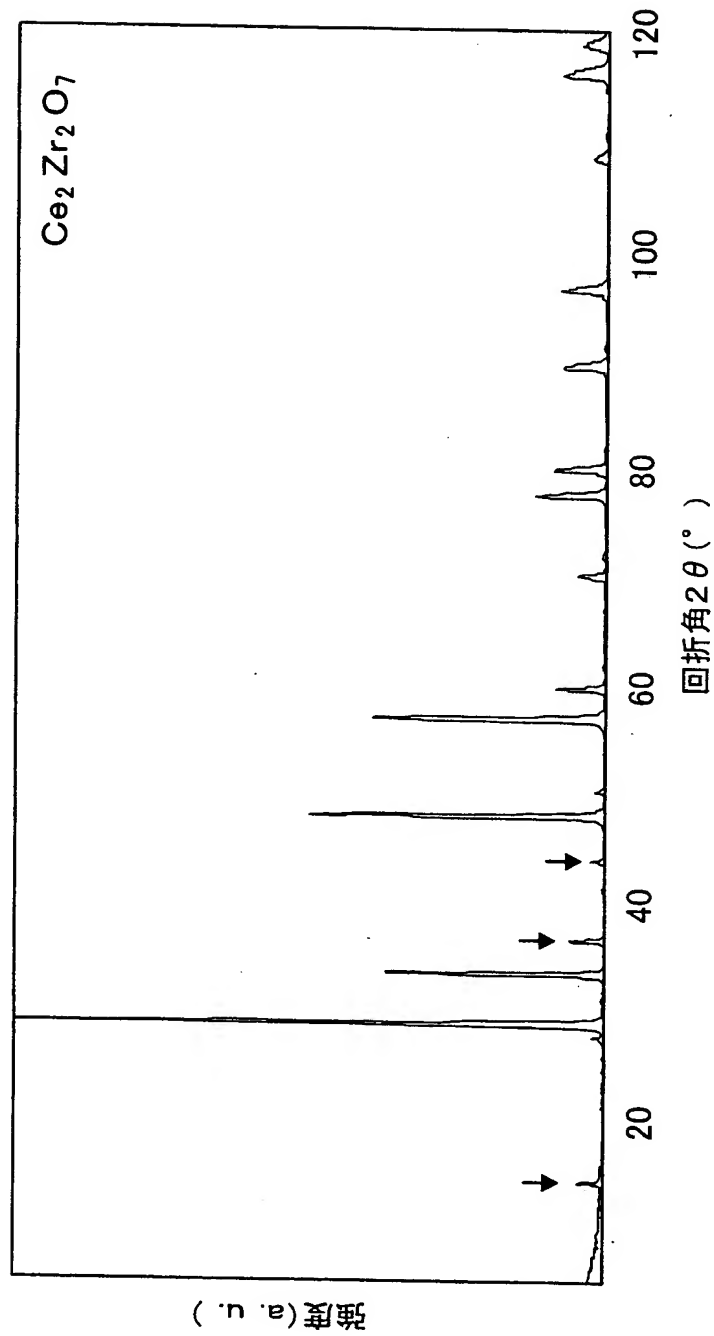
【図1】

(図1)



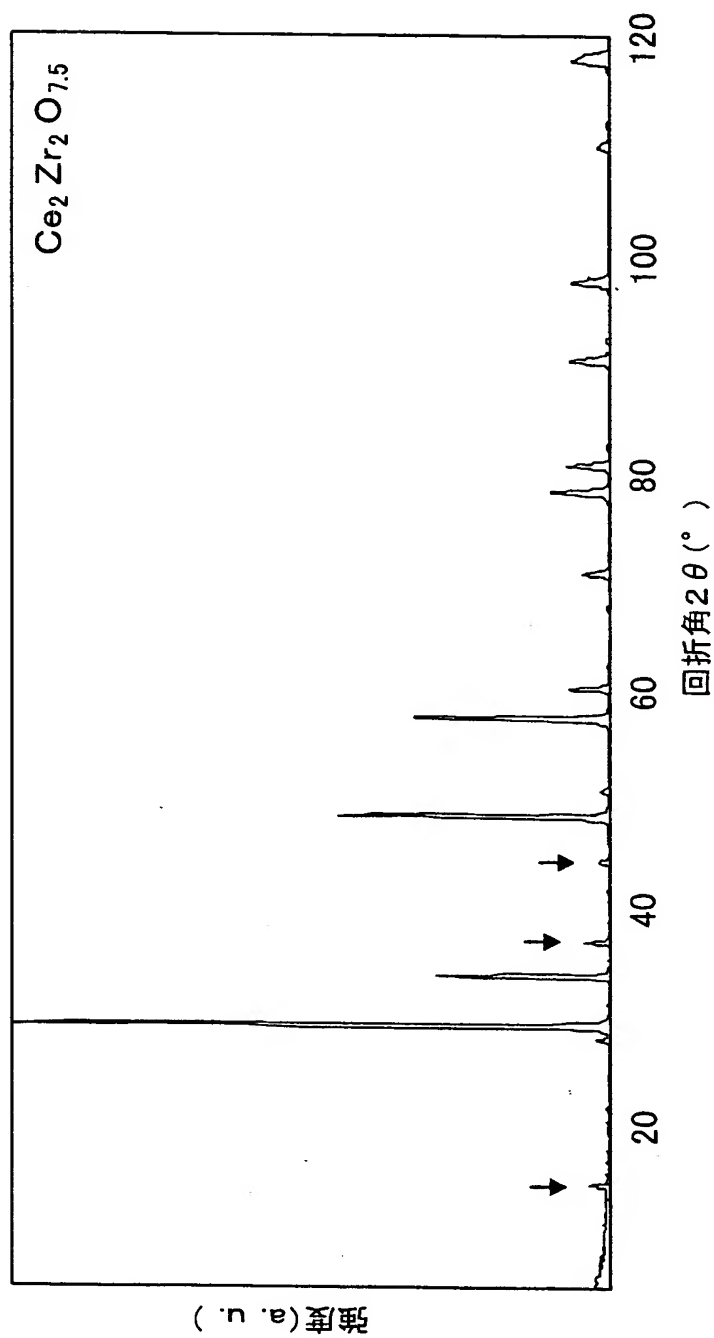
【図 2】

(図 2)



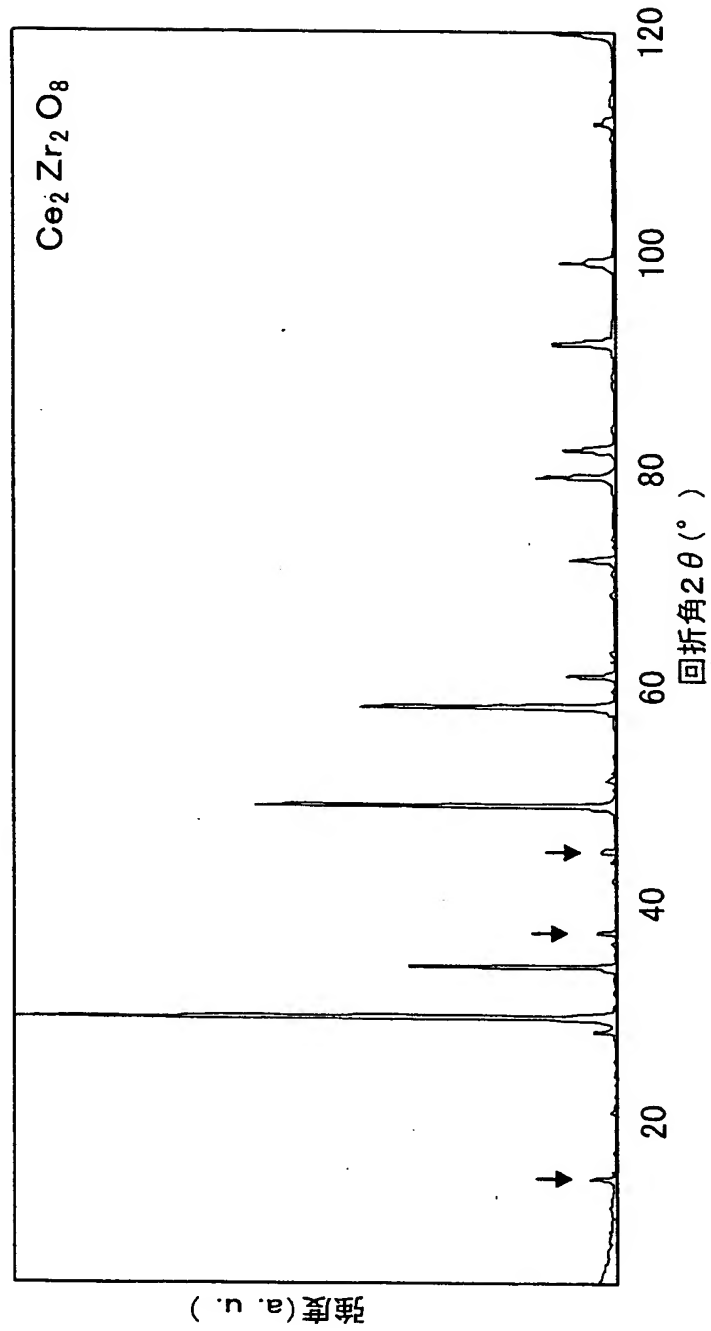
【図 3】

(図 3)



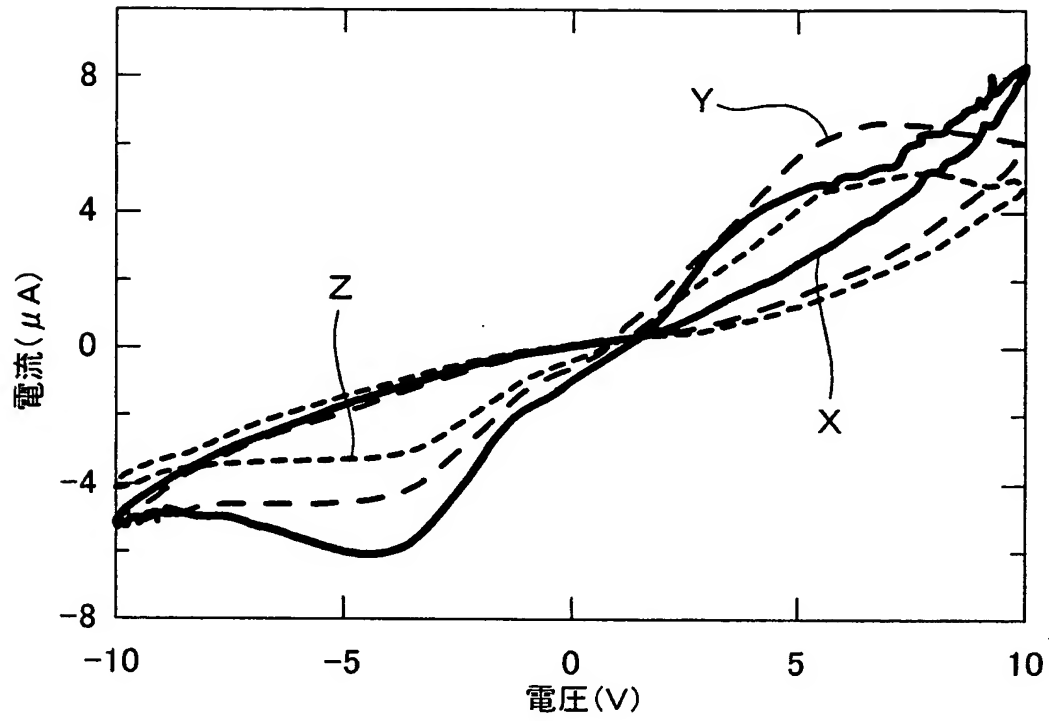
【図 4】

(図 4)



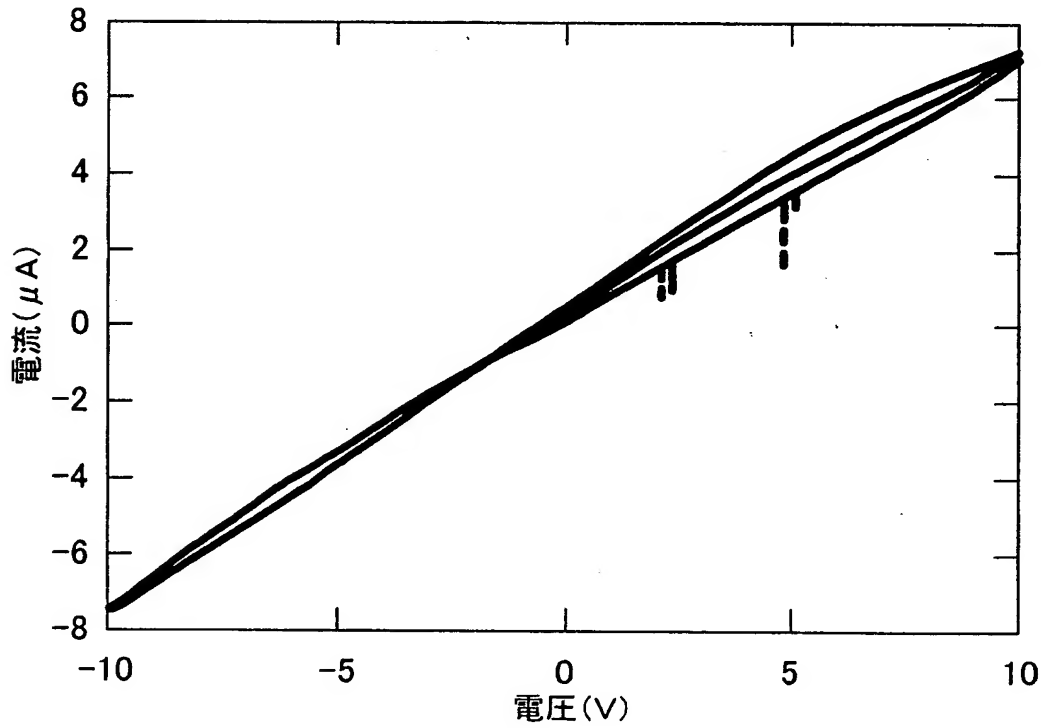
【図 5】

(図 5)



【図 6】

(図 6)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸素又は酸素イオンを吸蔵及び脱離に利用することにより充放電を行うことができると共に、安定して特性を発揮することができる二次電池を提供すること。

【解決手段】 固体活物質である正極 1 3 及び負極 1 7 と、上記正極 1 3 と負極 1 7 との間に介在させた電解質層 1 5 とを有する二次電池である。そして、上記正極 1 3 及び負極 1 7 を構成する上記固体活物質の少なくとも一方は、酸素イオンもしくは酸素の吸蔵及び脱離が可能な電子－酸素イオン混合伝導体よりなる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003609]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日

 [変更理由] 新規登録

 住 所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1
 氏 名 株式会社豊田中央研究所